第 51 卷 第 1 期 金属学报 Vol.51 No.1
2015 年 1 月 第1-10页 ACTA METALLURGICA SINICA Jan. 2015 pp.1-10

梯度纳米结构材料*

卢 柯
(中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家(联合)实验室, 沈阳 110016)

摘 要 本文简要综述了近年来国内外关于梯度纳米结构材料的研究进展, 包括梯度纳米结构的分类, 梯度纳米结构材料的主要性能特点及制备加工技术. 对梯度纳米结构材料面临的一些基础科学问题和工业应用探索进行了讨论和展望.

关键词 纳米材料, 梯度纳米结构, 性能, 制备加工
中图法分类号 TG146 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2015)01-0001-10

GRADIENT NANOSTRUCTURED MATERIALS

LU Ke
Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016
Correspondent: LU Ke, professor, Tel: (024)23971508, E-mail: lu@imr.ac.cn
Supported by National Basic Research Program of China (No.2012CB932201) and National Natural Science Foundation of China (Nos.51231006 and 51261130091)
Manuscript received 2014-07-18

ABSTRACT In this paper, research progresses on gradient nanostructured materials in recent years is briefly reviewed. It includes classification of gradient nanostructures, properties and processing techniques of the gradient nanostructured materials. Perspectives and challenges on scientific understanding and industrial applications of gradient nanostructured materials are addressed.

KEY WORDS nanostructured materials, gradient nanostructure, property, synthesis and processing

纳米结构材料(nanostructured materials)是指结构单元尺度(如多晶材料中的晶粒尺寸)在纳米量级的材料, 其显著结构特点是含有大量晶界或其他界面, 从而表现出一些与普通粗晶结构材料截然不同的力学和物理化学性能[1]. 过去30余年的研究表明, 纳米结构材料通常具有很高的强度和硬度, 在不改变材料化学成分的前提下, 结构纳米化可使材料的强度和硬度高达同等成分粗晶材料的数倍甚至数十倍, 是发展高强度材料的一种新途径. 然而, 伴随着强度和硬度的显著提高, 纳米结构材料的塑性和韧性显著降低、加工硬化能力消失、结构稳定性变差, 这些性能的恶化制约了纳米结构材料的应用和发展[2].

最新研究表明, 通过对纳米结构的多级构筑(architecture)可以在有效克服纳米结构的性能缺点的同时发挥其性能优势, 梯度纳米结构便是其中的一种重要构筑类型. 梯度纳米结构是指材料的结构单元尺寸(如晶粒尺寸或层片厚度)在空间上呈梯度变化, 从纳米尺度连续增加到宏观尺度[3]. 或者说, 材料的一部分由纳米结构组成, 一部分由粗晶结构组成, 这两部分之间结构单元尺寸呈梯度连续变化. 梯度纳米结构的实质是晶界(或其他界面)密度在空间上呈梯度变化, 因此对应着许多物理化学性能在空间上的梯度变化. 结构尺寸的梯度变化有别于不同特征尺寸结构(如纳米晶粒、亚微米晶粒、粗晶粒)的简单混合或复合, 有效避免了结构特征尺寸突变引起的性能突变, 可以使具有不同特征尺寸的结构相互协调, 同时表现出各特征尺寸所对应的多种作用机制, 使材料的整体性能和使役行为得到优化和提高.

* 国家重点基础研究发展计划项目 2012CB932201 及国家自然科学基金项目 51231006 和 51261130091 资助
收稿日期: 2014-07-18
作者简介: 卢 柯, 男, 1965年生, 研究员, 中国科学院院士
DOI: 10.11900/0412.1961.2014.00395

材料的许多性能随结构单元特征尺度变化而变化, 当结构单元尺度降低到纳米量级时性能变化会十分显著. 例如, 金属材料的强度随晶粒尺寸的减小而提高, 当减小到纳米量级时强度提升异常显著, 如图1[4]所示. 与梯度微米结构(由微米尺度增大到宏观尺度)相比, 梯度纳米结构所对应的强度变化范围会有很大的拓宽, 因而可实现强度的大范围调控. 此外, 由于纳米结构材料具有一些独特的理化性能, 如高扩散速率和化学反应活性等, 这也赋予了梯度纳米结构一些全新的功能特性. 因此, 梯度纳米结构材料成为近年来的新研究热点.

1 梯度纳米结构的分类

在相同化学成分和相组成的情况下, 梯度纳米结构可有以下4种基本类型, 如图2[4]所示.

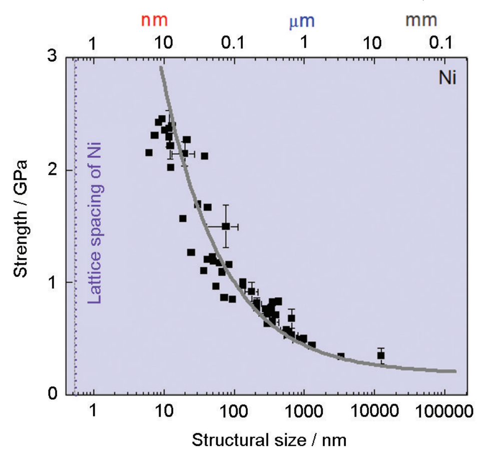


图1 纯Ni的强度随结构尺寸的变化[4]

Fig.1 Variation of measured strength (or 1/3 hardness) of pure Ni versus the characteristic structural size[4]

(1) 梯度纳米晶粒结构: 结构单元为等轴状(或近似等轴状)晶粒, 晶粒尺寸由纳米至宏观尺度呈梯度变化(图2a).

(2) 梯度纳米孪晶结构: 晶粒中存在亚结构—孪晶, 晶粒尺寸均匀分布, 而其中的孪晶/基体层片厚度由纳米至宏观尺度梯度变化(图2b).

(3) 梯度纳米层片结构: 结构单元为二维层片状晶粒, 层片厚度由纳米至宏观尺度呈梯度变化(图2c).

(4) 梯度纳米柱状结构: 结构单元为一维柱状晶粒, 柱状晶粒直径由纳米至宏观尺度呈梯度变化(图2d).

上述4种结构类型中可以有不同的界面结构, 如大角晶界、小角晶界、孪晶界等. 这些基本结构中两种或多种结构相复合可形成复合梯度纳米结构, 如梯度纳米晶粒结构与梯度纳米孪晶结构的复合结构, 既存在晶粒尺寸梯度, 也有孪晶密度梯度, 即晶界密度和孪晶界密度同时呈梯度变化.

当化学成分和相组成发生变化时, 形成的复合梯度纳米结构更为复杂, 如具有化学成分梯度变化的梯度纳米晶粒结构, 具有相组成梯度变化的梯度纳米结构(相界面密度梯度变化)等. 在316不锈钢中形成的由马氏体相和奥氏体相组成的呈梯度分布的纳米晶粒结构便是其中的一个实例[5].

材料中梯度纳米结构有不同的存在形式. 大多数情况下, 纳米结构部分处于材料表面, 粗晶结构

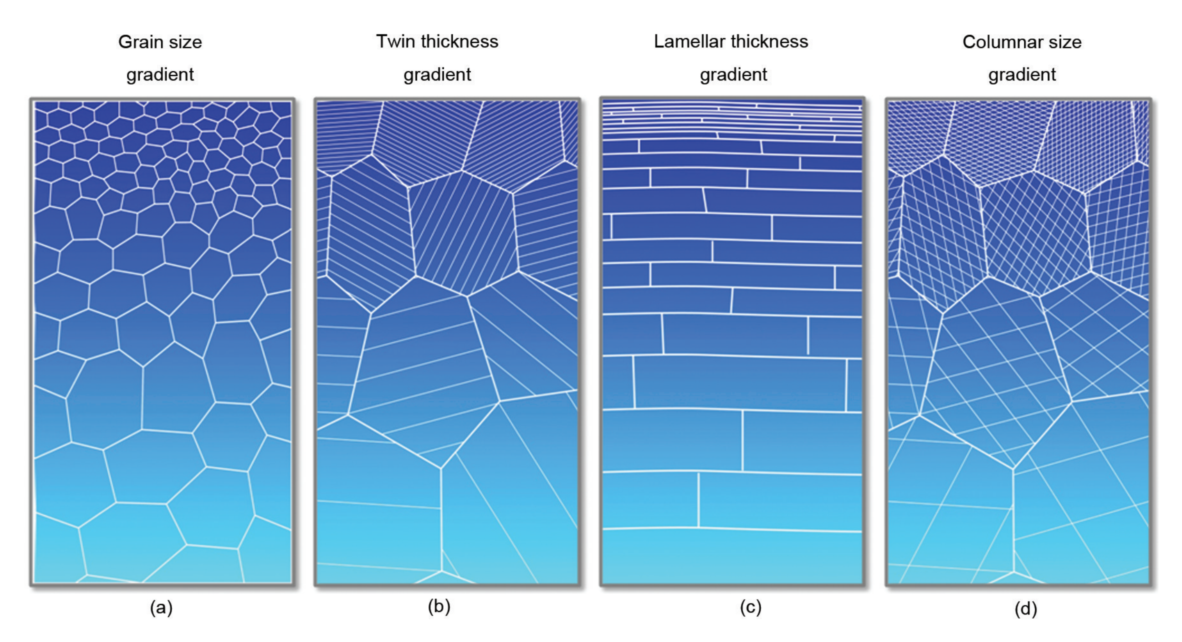


图2 梯度纳米结构的分类: 梯度纳米晶粒结构、梯度纳米孪晶结构、梯度纳米层片结构和梯度纳米柱状结构[4]

Fig.2 The classification of gradient nanostructures (GNS) with grain size gradient (a), twin thickness gradient (b), lamellar thickness gradient (c) and columnar size gradient (d)[4]

处于材料内部, 这种梯度纳米结构表层可以充分发挥纳米结构的许多优异性能, 大幅度提高块体材料表面性能以及许多表面结构敏感性能(如下文所述). 也可以将纳米结构部分置于材料内部, 粗晶结构在材料表面, 这种构型也可能表现出一些独特的性能, 但目前研究工作不多.

2 梯度纳米结构材料的主要性能特点

2.1 表层硬度梯度与耐磨性

根据经典 Hall-Petch 关系, 材料的强度和硬度随晶粒尺寸 D 减小而升高, 与 $D^{-1/2}$ 成正比(如图 1[4]所示), 因此, 晶粒尺寸梯度变化对应着强度和硬度的梯度变化. 如果材料表层是纳米晶粒组织而芯部是粗晶组织, 则在化学成分保持不变的情况下, 材料表面硬度比芯部高数倍, 自表及里形成很大的硬度梯度. 例如表层梯度纳米晶粒纯 Cu 样品[3], 其表面层晶粒尺寸为十几纳米, 硬度高达 1.65 GPa, 而芯部的粗晶粒结构硬度仅为 0.75 GPa. 在 500 μm 厚的表层内硬度呈梯度变化. 研究表明, 纳米孪晶结构中的孪晶界具有与普通晶界相似的强化效果, 在一定范围内随着孪晶层片厚度的减小, 材料的强度和硬度升高. 纳米尺度下小角晶界的强化效应与大角晶界也无明显差异. 因此其他几种类型的梯度纳米结构也会导致相似的硬度梯度. 例如, 具有梯度纳米孪晶结构的 Fe-25Mn 钢[6], 其硬度从表层纳米孪晶结构的 5.4 GPa 梯度减小到 2.2 GPa (芯部粗晶结构);具有梯度纳米层片结构表层的纯 Ni 样品中[7], 表层纳米层片结构(平均厚度为 20 nm, 层片间为小角晶界)的硬度高达 6.4 GPa, 是芯部粗晶组织(1.5 GPa)的数倍.

材料的耐磨性与其硬度相关, 按照经典的 Archard 磨损定律, 材料耐磨性与磨损表面的硬度成正比, 无论是块体还是薄膜和涂层, 纳米结构材料往往表现出优于粗晶材料的耐磨性[8]. 表层梯度纳米结构形成的硬度梯度对提高材料耐磨性十分有利. 在干摩擦滑动条件下, 利用表面机械研磨技术制备的表层梯度纳米晶粒结构纯 Cu[9], 低碳钢[10], 中碳钢[11], Cr-Si 合金[12], 铝合金[13]等样品表现出耐磨性得到不同程度提高, 在低载荷条件下, 耐磨性提高 3~4 倍, 随着载荷的增大, 由于受到梯度纳米晶粒结构层厚的限制, 耐磨性趋于接近粗晶样品. 在磨粒磨损条件下, 当使用“软”磨粒时, 具有梯度纳米晶粒结构表层的 Hadfield 钢耐磨性优于粗晶[14], 而当使用“硬”磨粒时, 耐磨性恶化. 在油润滑条件下, 无论是滑动还是微动摩擦, 表层梯度纳米晶粒结构均大幅度提高材料的耐磨性. 例如, 在振幅 50 μm, 载荷 50 N 和频率 20 Hz 条件下, 梯度纳米晶粒结构表层纯 Cu 的耐磨性比粗晶样品提高接近 20 倍[15], 梯度纳米晶粒结构表层 304L 不锈钢在载荷 40 N 及转速为 120 r/min 时耐磨性提高 3 倍[16].

应该指出, 具有梯度纳米晶粒结构表层金属材料的高表面硬度并不总是带来耐磨性的明显提高. 例如, 304L 不锈钢在干摩擦条件下[16], 以及 718 合金在微动摩擦条件下[17], 梯度纳米晶粒结构表层的形成并未提高其耐磨性, 这可能与梯度纳米结构在特定摩擦条件下的塑性变形特性有关. 具有梯度纳米晶粒结构表层的铁素体钢(AISI52100)在干摩擦滑动条件下[18], 其耐磨性与粗晶样品相当. 通过退火使晶粒适当长大后其耐磨性提高了 4~5 倍, 分析表明, 样品的最佳耐磨性对应着其强度与塑性的最佳匹配.

2.2 强度-塑性匹配

金属材料的强度与韧塑性通常不可兼得. 高强金属的塑性往往很差, 而具有良好塑性的金属强度却很低. 这种强度-塑性“倒置”关系已成为材料发展的一个重要瓶颈问题. 梯度纳米结构为解决这一难题提供了新途径.

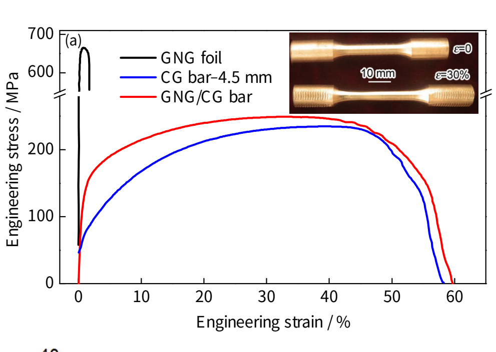
利用表面机械碾磨处理(SMGT)在纯 Cu 棒材表层制备出梯度纳米晶粒结构, 自表及里晶粒尺寸由十几纳米梯度增大至几十微米(棒材芯部), 梯度纳米结构的厚度达数百微米. 室温拉伸实验[3]表明, 具有梯度纳米晶粒结构表层的纯 Cu 棒状样品拉伸屈服强度比粗晶 Cu 样品提高约一倍, 而拉伸塑性与粗晶 Cu 相同, 如图 3a[3]所示. 表面梯度纳米结构层是强度提高的主因, 尽管梯度纳米晶粒层在样品断面中所占的面积比例很小(约 9%), 但由于纳米晶粒结构具有很高的屈服强度(最外表层 50 μm 厚纳米晶粒结构的拉伸屈服强度高达 660 MPa, 是粗晶组织的十余倍), 它对提高强度的贡献很大. 定量分析表明, 梯度纳米晶粒层对样品整体强度的贡献高达约 1/3.

梯度纳米结构的拉伸塑性很大程度上由粗晶组织基体所决定. 基体粗晶组织具有良好的塑性变形能力, 在拉伸过程中具有很高的拉伸应变和加工硬化能力, 梯度结构组织可有效地抑制表层纳米晶粒结构在变形过程中可能产生的应变集中和早期颈缩, 从而延迟了表面纳米晶粒结构的变形局域化和裂纹萌生, 使纳米晶粒组织表现出良好的拉伸塑性变形能力. 实验观察表明, 当梯度纳米结构纯 Cu

样品的拉伸应变超过100%时, 表面纳米晶粒层仍可与粗晶基体协调变形, 没有产生裂纹.

具有梯度纳米结构表层的纯Cu样品表现出的强度和塑性匹配与粗晶塑性变形样品截然不同, 如图3b所示, 在相同强度下, 梯度纳米结构样品的拉伸均匀延伸率是粗晶变形样品的数倍. 这种兼备高强度和高拉伸塑性的优异综合性能为发展高性能工程结构材料开辟了新思路.

突破这种强度-塑性"倒置"关系的关键在于梯度纳米结构独特的变形机制. 表面梯度纳米晶粒层在室温拉伸变形过程中出现了明显的晶粒长大现象, 与通常的热驱动晶粒长大不同, 与位错运动、孪生、晶界滑移或蠕变等传统的材料变形机制亦截然不同. 这种晶粒长大过程是由机械驱动的晶界迁移来实现的, 在多种纳米晶材料中已有报道. 晶粒尺寸随变形量提高而增大, 最表层(20 μm厚)纳米晶层的平均晶粒尺寸由几十纳米增至约400 nm后趋于稳定. 晶粒长大对应于强度和硬度下降. 因此, 在梯度纳米晶粒结构拉伸过程中, 芯部粗晶组织随拉伸应变量增大而逐步硬化, 表层梯度纳米结构层由于晶粒长大而出现逐步软化(图4[19]), 从而导致梯度纳米结构样品表里硬度梯度减小. 当拉伸变量增大到一定程度时, 样品表里硬度趋于一致, 硬度梯度消失[19].



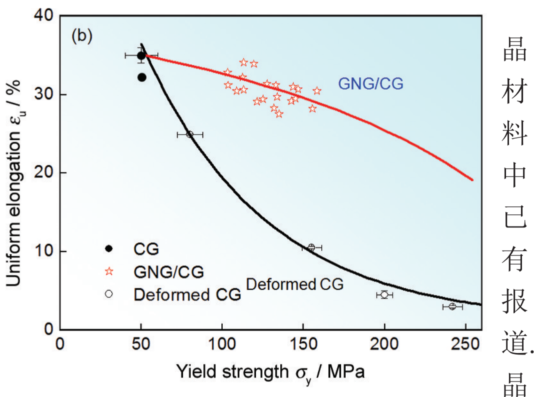


图3 具有梯度纳米晶粒结构表层纯Cu棒状样品的拉伸曲线[3]及强度-拉伸均匀延伸率匹配

Fig.3 Quasi-static tensile engineering stress-strain curves for the CG Cu bar sample with gauge diameter of 4.5 mm, the GNG/CG bar sample, and a free-standing GNG foil sample (the top 50-μm-thick layer was removed from the GNG/CG sample, gauge dimensions: 4 mm by 2 mm by 0.05 mm), respectively. Strain rate is 61×10^{-4} s^{-1}. Inset shows the tensile GNG/CG bar sample before and after tension (with a normal strain of 30%) (a)[3], and strength-tensile uniform elongation synergy (b) (CG—coarse-grained, GNG—gradient nano-grained)

在其他梯度纳米晶粒结构材料中也观察到了类似的强度提高而不损失塑性的现象, 例如低碳钢[20]、316不锈钢[21]、IF钢[22]和TWIP钢[23]. Wu等[22]研究发现, 在梯度纳米晶粒结构单向拉伸过程中, 晶粒尺寸梯度会导致形成应变梯度, 从而改变了梯度纳米晶粒结构层中的应力状态. 这种应力状态的变化促进了位错的贮存和相互作用, 因此产生了额外的加工硬化, 使拉伸时的加工硬化率出现上升现象, 提高了材料的拉伸塑性. 他们指出, 这种额外的加工硬化行为是梯度晶粒结构的本征性能, 在均匀结构材料中并不存在.

最近, 作者[24]对梯度纳米结构及其力学行为进行了分析和展望, 对梯度纳米材料的强塑性匹配与传统粗晶材料、纳米晶材料及纳米晶-粗晶混合材料进行了比较分析, 见图5[24].

2.3 疲劳性能

将多晶体材料的晶粒尺寸细化至纳米量级可以大幅度提高其强度和硬度, 但并不能保证其抗疲劳性能的提高. 实验结果表明, 具有超细晶结构(晶

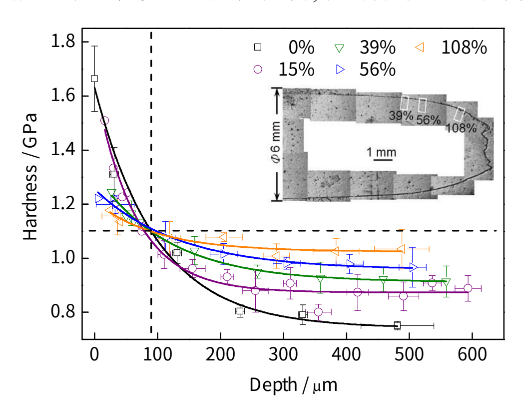


图4 具有梯度纳米晶粒结构表层纯Cu样品在不同拉伸变形量下的硬度随距表面深度的变化关系[19]

Fig.4 Variations of measured microhardness with depth in the GNG surface layer of the tensile samples with different true strains, as indicated in the SEM image of the longitudinal section of the tensile sample after failure (inset) (Each datum point is averaged from more than 10 indents)[19]

粒尺寸在亚微米量级)的纯Cu样品, 其应变控制的低周疲劳性能比粗晶样品差, 而应力控制的高周疲劳性能优于粗晶样品. 对于纳米晶粒结构纯Ni样品, 在应力控制的疲劳实验中其裂纹扩展阻力明显低于超细晶结构样品, 说明当晶粒细化至纳米尺度时抗疲劳性能明显恶化.

在循环载荷作用下, 疲劳裂纹通常萌生于样品

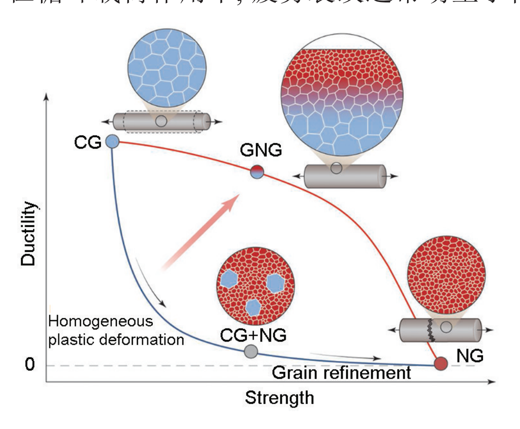


图 5 梯度纳米材料的强度-塑性匹配与传统粗晶材料、纳米晶材料及纳米晶-粗晶混合材料的比较[24]

Fig.5 Strength-ductility synergy (The strength of a metal is increased at an expense of ductility for homogeneous plastic deformation of CG metals or homogeneous refinement to nanosized grains (NG), and follows a typical "banana-shaped" curve (blue line). Similar strength-ductility trade-offs occur for random mixtures of coarse grains with nanograins (CG + NG). However, strength-ductility synergy is achieved with GNG structures (red line))[24]

表面, 如将样品表面层结构细化到纳米尺寸, 而芯部保持粗晶结构, 晶粒尺寸由表及里呈梯度变化, 则表层纳米晶粒结构由于其高强度可有效阻止疲劳裂纹的萌生, 而芯部的粗晶粒结构由于其高塑性可阻碍裂纹扩展, 两种机制的共同作用可同时阻碍疲劳裂纹的萌生和扩展. 因此, 表层梯度纳米结构能够大幅度提高材料的抗疲劳性能. 这一推断得到了实验结果的证实.

Roland 等[25]在直径为6 mm的316L不锈钢棒状样品表面制备了一层厚度约为40 μm的梯度纳米晶粒结构, 其中最表层平均晶粒尺寸约为20 nm. 测试结果表明, 在低周和高周疲劳实验中其疲劳强度均明显提高. 疲劳极限由粗晶样品的300 MPa提高到400 MPa, 增幅高达33%. 分析表明, 疲劳极限的提高源于表层梯度纳米结构, 而并非由于样品中的残余应力所致. 梯度纳米结构层厚度对疲劳性能提高幅度有显著影响. 最近利用SMGT在直径为6 mm的316L不锈钢棒状样品上制备出约200 μm厚的梯度纳米结构层, 拉-拉疲劳实验结果表明, 样品的疲劳极限较粗晶样品提高近80%. 若在直径为3 mm的样品上制备出同样厚度的表层梯度纳米结构, 其疲劳极限提高幅度可高达130%. 说明梯度纳米结构层相对愈厚, 疲劳性能提高愈明显. 在具有表层梯度纳米结构的纯Cu样品中发现, 疲劳极限比均匀粗晶材料提高约75%, 疲劳寿命提高一个数量级以上.

在工程合金中梯度纳米结构亦可有效提高疲劳性能. 在一种常用马氏体不锈钢(Z5CND-16)表面制备出梯度纳米结构层后, 其扭转疲劳性能大幅度提升[26]. 在直径为6 mm的粗晶样品表层形成150 μm厚的梯度纳米晶粒结构及变形组织, 其疲劳强度提高达46% (图6[26]). 梯度纳米晶粒组织是疲劳强度提升的主要原因. 在原始样品中有约16%的残余δ铁素体存在, δ/M界面附近的δ铁素体往往是大量疲劳裂纹的形成位置. 表层结构纳米化使组织结构均匀化, 大大细化了δ铁素体并使其分布更加均匀, 从而有效地抑制了疲劳裂纹的萌生.

2.4 表面合金化

由于纳米晶材料中存在大量晶界、三叉晶界及其他结构缺陷, 它们既可作为原子快速扩散的通道, 也为化学反应提供了额外的驱动力(较高的界面过剩能), 大量晶界往往为化学反应提供了形核位置. 因此, 纳米晶材料中的原子扩散速率和化学反应活性较普通粗晶材料有显著提高. 利用纳米结构的这种特性, 在金属材料表层制备出梯度纳米结构

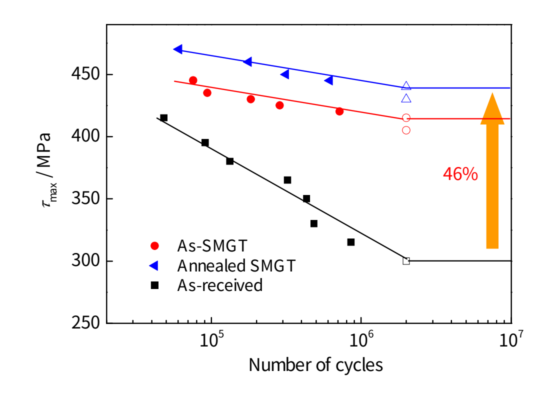


图 6 Z5CND-16马氏体不锈钢经SMGT处理(及退火)后扭转疲劳性能测试结果[26]

Fig.6 S/N curves of as-received sample, as-SMGT sample and SMGT sample annealed at 450 ℃ for 1 h (Solid symbols denote tests continuing to sample failure and open symbols for tests terminated without failure after 2×10^6 cycles) (SMGT—surface mechanical grinding treatment)[26]

可以显著加速表面合金化动力学, 降低合金化温度、缩短合金化处理时间, 拓展了表面合金化的工业应用范围.

采用表面机械研磨处理(SMAT)在纯Fe样品表层制备出梯度纳米晶粒结构, 利用二次离子质谱仪测量Cr在梯度纳米晶结构中的扩散行为, 发现在300~380 ℃范围内Cr在纳米晶Fe中的扩散系数比在Fe中的体扩散系数高7~9个数量级, 比Cr在粗晶Fe中的晶界扩散系数高4~5个数量级[27]. 利用放射性同位素示踪法测量了^{63}Ni在纯Cu样品梯度纳米晶粒结构表层中的扩散行为[28], 如图7[28]所示. 发现最表层纳米晶粒结构中(厚度在10 μm内)界面的名义扩散系数比粗晶Cu样品中普通大角晶界的扩散系数高出2个数量级以上. 梯度纳米晶粒结构中扩散速率的显著提高源于高密度的晶界和三叉晶界以及变形产生的大量位错及其他缺陷.

梯度纳米结构中的反应扩散也有明显的提高. Zn在纯Fe梯度纳米结构表层中的扩散行为测试结果[29]表明, 在280~340 ℃范围内梯度纳米结构表层中Fe-Zn化合物层的生长速度显著高于粗晶Fe基体中的生长速度, 生长激活能为108.0 kJ/mol, 明显低于粗晶Fe中Fe-Zn化合物层的生长激活能(167.1 kJ/mol), 反应起始温度比粗晶Fe中低约21 ℃. 梯度纳米结构表层中高密度的晶界增加了形成化合物的热力学驱动力, 并提供了大量的优先形核位置. 高密度的形核位置使新形成的反应产物具有较小的晶粒尺寸, 亦即更高密度的界面, 这些高密度界面进而加速溶质原子的传输, 加快了反应产物的生长动力学.

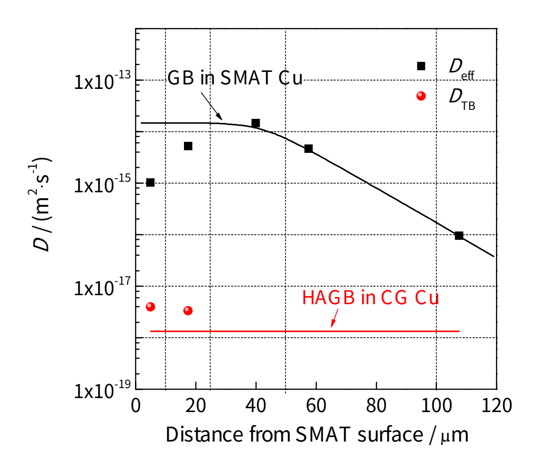


图7 130 ℃时^{63}Ni在纯Cu梯度纳米结构表层中不同层深处扩散系数、晶界扩散系数和孪晶界扩散系数的变化(退火态粗晶态大角晶界的扩散系数作为对比)[28]

Fig.7 Variation in the effective diffusion coefficient of ^{63}Ni in different regions of the surface mechanical attrition treatment (SMAT) surface layer at 130 ℃ (The middle point on the corresponding measured diffusion profile is used as the distance to the SMAT surface. Diffusivities along twin boundaries (TB) (or TB-like interfaces) and different grain boundaries (GB) in the SMAT surface layer, as well as the one along high-angle grain boundaries (HAGB) in a high-purity CG Cu, are shown for comparison)[28]

普通钢铁材料的表面气体渗氮处理一般在500 ℃以上进行, 渗氮时间为数小时到数十小时, 这是由于N原子在Fe晶格及所形成氮化物中的扩散速率较低所致. 利用梯度纳米结构可显著加快气体渗氮动力学, 在较低温度下实现钢铁的气体渗氮. 如图8[30]所示, 具有梯度纳米结构表层的纯Fe样品经300 ℃气体渗氮9 h后即可成功实现表面渗氮, 获得厚约10 μm的氮化物层(由ε-$Fe_{2\text{-}3}N$及γ'-Fe_4N纳米晶组成), 氮化物层下形成厚度约30 μm的过渡层, 其中的铁素体晶界上生成了大量的ε-$Fe_{2\text{-}3}N$相[30]. 在相同渗氮处理条件下, 粗晶纯Fe样品中没有形成任何氮化物(图8a).

具有梯度纳米结构表层的低碳钢[31]及H13钢[32]等的渗铬实验表明, 在温度较低时, 梯度纳米结构可显著提高Cr在样品表层中的扩散速率和化合物形成能力; 在温度较高时, 由于晶界回复和晶粒长大, 梯度纳米结构对渗铬的促进作用逐步降低. 利用在较低温度下形成的化合物相及其热稳定性, 发展了低温和高温两步复合渗铬工艺, 即在600 ℃处理120 min后在860 ℃处理90 min的固体粉末法复合渗铬处理, 在具有梯度纳米结构表层的低碳钢上形成了厚约20 μm的连续渗铬层, 比相同处理条件

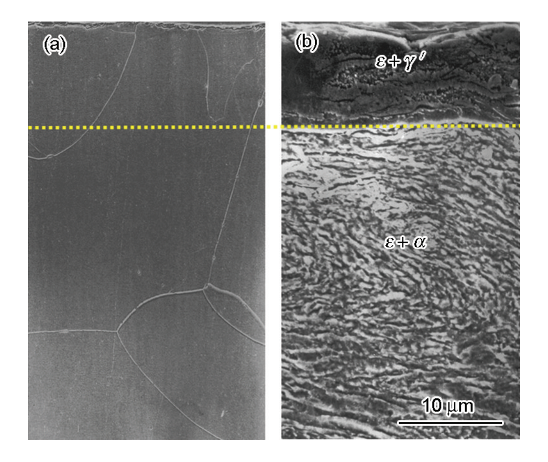


图8 原始粗晶纯Fe和具有梯度纳米结构表层的纯Fe样品在300 ℃气体渗氮9 h后的表层截面组织[30]

Fig.8 Cross-sectional observations of an original coarse-grained Fe sample (a) and a SMAT Fe sample (b) after nitriding at 300 ℃ for 9 h[30]

下的粗晶样品渗层厚5倍. 与粗晶样品相比, 梯度纳米结构表层中渗铬相晶粒尺寸细小, $(Cr, Fe)_{23}C_6$相含量高且组织分布均匀, 其在含SO_4^{2-}或Cl^-的酸性介质中耐蚀性均显著提高, 耐磨性提高3~6倍.

利用梯度纳米结构表层可加速其它工程金属材料的表面合金化过程, 包括H13热作模具钢的渗铬处理[32], 304不锈钢[33]及38CrMoAl钢[34]的氮化处理, 低碳钢[35]、P92铁素体/马氏体钢[36]和AZ91D镁合金[37]的渗铝处理等. 通过制备表层梯度纳米结构可以降低表面合金化处理温度和缩短处理时间, 不但拓宽了传统表面合金化的应用范围, 也为发展新的表面合金化体系创造了条件.

2.5 表面变形粗糙度

由于晶粒间存在晶体学取向差, 普通粗晶材料往往在塑性变形过程中(如拉伸、弯折、拉拔等)晶粒之间产生变形不均匀性, 导致材料变形后表面出现浮凸, 粗糙度增加, 这种现象通常称为"橘皮现象". 这种表面浮凸在后续变形过程中往往会产生应力集中或成为裂纹萌生源头, 影响金属材料的深加工行为.

如果材料表层具有梯度纳米结构, 纳米晶粒结构会有效抑制变形不均匀性, 从而避免"橘皮现象"的产生. 实验结果[3]表明, 具有梯度纳米晶粒结构表层的纯Cu样品, 拉伸前其表面粗糙度为0.3 μm, 拉伸至断裂后(样品延伸率为58%)表面粗糙度保持不变, 没有出现"橘皮现象". 而具有同样表面粗糙度的粗晶样品, 在相同拉伸延伸率时产生了明显的"橘皮现象", 表面浮凸高达数微米.

利用SMGT技术在一块厚为750 μm的纯Cu样品一面制备出梯度纳米晶粒结构, 另一面保持粗晶结构, 经电化学抛光后两面的粗糙度均达到纳米量级. 在单向静态拉伸过程中观察其表面形貌(如图9[4]所示), 发现在粗晶面产生了明显的晶粒间变形不均匀性, 逐步发展成为较大的浮凸, 部分晶粒间产生了微裂纹. 而在梯度纳米结构面, 变形后表面仍保持良好的均匀性, 表面粗糙度在100 nm以下, 没有产生裂纹[3]. 这表明, 梯度纳米结构表层具有比粗晶结构更优异的塑性变形能力和变形均匀性, 可有效抑制金属材料在加工过程中"橘皮现象"的产生, 改善材料的表面变形粗糙度和深加工性能.

2.6 其他性能

晶粒尺寸纳米化及晶界体积分数的提高导致纳米结构金属材料的腐蚀行为有别于普通粗晶材料. 具有表层梯度纳米晶粒结构的金属材料的腐蚀行为表现出两种情况: 在非钝化条件下, 即不能形成稳定致密的钝化膜时, 316L不锈钢表层梯度纳米晶粒结构在含Cl^-的溶液中表现出较差的抗点蚀能力[38]. 而大多数情况下, 钝性金属材料表层梯度纳米晶粒结构更易于形成具有保护性的钝化膜, 使其耐蚀性明显优于粗晶材料. 例如, Ni-22Cr-13Mo-4W-3Fe合金在含Cl^-的酸性溶液中[39], 梯度纳米结构表层因改变钝化膜半导体类型而提高其耐蚀性. Ti-6Al-4V合金在Ringer's溶液中不仅形成了钝性氧化膜[40], 而且钝化膜能够在Ringer's溶液中自发生长, 大大提高了植入体的生物相容性. 应该指出, 梯度纳米结构的制备加工工艺对其晶粒尺寸、层深及样品表面粗糙度均有影响, 从而影响材料的耐蚀性.

利用表层梯度纳米结构可以改善异质材料连

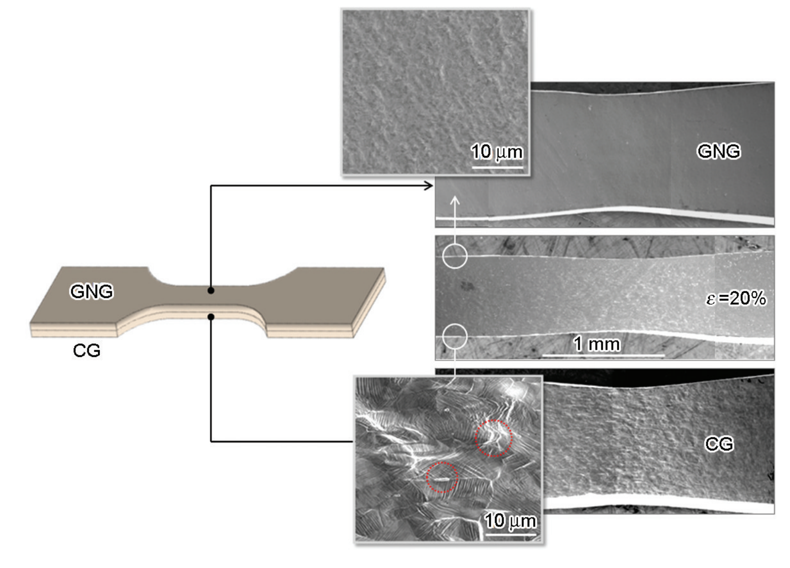


图9　纯Cu中梯度纳米晶粒结构(GNG)与粗晶结构(CG)在拉伸变形后的表面形貌比较[4]

Fig.9 SEM images of surface morphology of GNG and CG Cu after tensile test[4]

接, 提高硬质薄膜与金属的结合力. 例如, 表层梯度纳米化处理使304不锈钢与硬质薄膜(CrN, TiN及DLC等)之间的结合力和薄膜的耐磨性提高[41,42]. 膜基结合力的提高主要源于薄膜或者过渡层中的元素在梯度纳米结构层中的快速扩散, 有利于冶金结合的形成.

3 梯度纳米结构材料的制备与加工

目前, 梯度纳米材料通常可通过梯度塑性变形和梯度物理或化学沉积方法制备.

3.1 梯度塑性变形

塑性变形可使金属中产生大量缺陷(如位错、晶界、孪晶界等), 通过控制塑性变形条件可将晶粒组织细化至亚微米甚至纳米尺度. 晶粒细化的原理是变形使位错大量增殖, 位错交互作用产生大量亚晶界和晶界, 将原始的粗大晶粒逐步切分为细小晶粒. 当晶粒细化到一定程度后, 位错的产生与结构回复导致位错湮灭相平衡, 晶粒尺寸趋于稳定. 稳态晶粒尺寸与材料类别和成分有关, 一般纯金属的稳态晶粒尺寸在亚微米量级, 合金材料的稳态晶粒尺寸可降至纳米量级. 对于低层错能金属材料, 适当变形条件下可产生大量孪晶, 孪晶界将原始粗晶"切割"成纳米尺度厚的层片结构, 进一步变形使这些纳米层片碎化, 形成随机取向的纳米晶粒.

研究表明, 塑性变形导致的晶粒细化过程受形变量、变形速率、变形温度和变形梯度所控制, 也与材料本身性能有关. 变形量越大晶粒越小, 但当变形量达到某一临界值时晶粒尺寸趋于饱和(即稳态晶粒尺寸). 变形速率越高或温度越低, 越有利于晶粒细化. 变形梯度增大往往会使晶粒尺寸减小.

基于对塑性变形导致晶粒细化过程的理解, 近年来发展了几种表面塑性变形技术, 可实现材料表面层的晶粒细化, 由于变形量、变形速率和变形梯度由表及里呈梯度变化, 从而在材料表层形成梯度纳米结构. 表面梯度变形方式可分为以下3类, 如图10[4]所示.

(1) 表面压入式梯度变形(图10a). 利用硬质压头或球丸重复多次压入材料表面, 在表面层产生多次重复塑性变形, 表层应变量及应变速率随深度增大呈梯度减小, 累积应变量随压入次数增多而增大. 例如, 表面机械研磨技术[43,44].

(2) 表面碾磨式梯度变形(图10b). 将硬质球型压头压入材料表面, 使压头与材料产生相对移动, 利用压头与材料之间产生的摩擦力使材料表层发生塑性变形, 表层应变量及应变速率随深度增大呈梯度减小, 累积应变量随碾磨次数增多及预压入深度增大而增大. 例如, 表面机械碾磨技术[45].

(3) 表面碾压式梯度变形(图10c). 将硬质球型压头压入材料表面, 使压头在材料表面滚动, 利用压头滚动在材料表层产生塑性变形. 表层应变量及应变速率随深度增大呈梯度减小, 累积应变量随碾压次数增多及预压入深度增大而增大.

这三种变形方式均可实现表面层的梯度塑性变形, 产生梯度纳米晶粒结构和梯度纳米孪晶结构, 表面梯度纳米结构层厚(晶粒尺寸在纳米及亚微米尺度的结构)可达数百微米, 变形层深可达毫米量级.

梯度塑性变形也可在块体材料中实现, Wei等[23]将块体TWIP钢样品进行扭转变形, 样品芯部变形量小而样品边沿变形量大, 在样品中产生了一定的形变梯度, 可获得梯度纳米孪晶结构.

3.2 梯度物理沉积或化学沉积

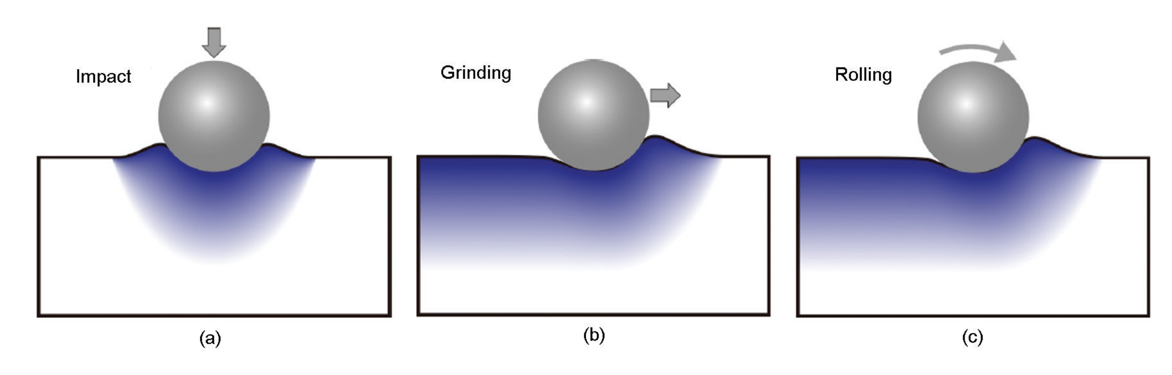


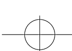
图10 三种梯度塑性变形方式: 表面压入式梯度变形、表面碾磨式梯度变形和表面碾压式梯度变形[4]

Fig.10 Three kinds of gradient plastic deformation[4]

(a) surface impact gradient deformation

(b) surface grinding gradient deformation

(c) surface rolling gradient deformation



在材料的物理沉积(如溅射沉积、激光或电子束沉积)和化学沉积(CVD, 电化学沉积)过程中, 沉积材料的微观结构由沉积过程动力学所决定. 通过控制物理或化学沉积动力学过程可有效控制所沉积材料的结构和成分, 实现结构或成分的梯度变化. 例如, 利用电化学沉积通过控制沉积速率和其他条件可制备出晶粒尺寸从10 nm梯度化到数十微米的纯Ni样品, 样品厚度和晶粒尺寸梯度均可调节[46].

相变是结构细化的另一重要途径. 通过相变条件(如温度、压力等)控制相变形核及长大过程动力学, 可以调整相变产物的微观结构. 因此, 如果能实现相变温度或压力在样品中呈梯度分布, 在材料中实现相变动力学的梯度控制, 可获得梯度纳米结构.

4 应用与展望

梯度纳米结构表现出的一系列特性(图 11[4])为发展新材料和新加工工艺创造了新机遇. 利用梯度纳米结构的这些特性可大幅度提高材料的综合性能, 这不但能够扩大现有材料的使用范围, 也可以通过对低成本材料的后续梯度纳米化处理实现综合性能的提升, 达到甚至超过高成本材料的使用性能. 例如, 通过处理使普通碳钢的综合性能达到合金的指标, 降低材料使用成本. 同理, 也可利用梯度纳米化处理技术与其他低成本材料加工技术结合, 替代高成本加工技术, 达到降低材料制备成本的目的.

梯度纳米结构的高耐磨性已得到工业应用. 上海宝钢研究院利用超声机械研磨表面纳米化处理技术对冷轧拉矫辊(材质为轴承钢)表面进行处理, 获得了梯度纳米结构表层(其中纳米晶粒结构层厚约 10 μm), 在不改变材质的前提下大幅度提高了轧辊的耐磨性, 使用寿命从原来的2~3 天增至6~9 天, 换辊周期成倍提高. 目前轧辊的表面梯度纳米化处理技术已在宝钢公司量产.

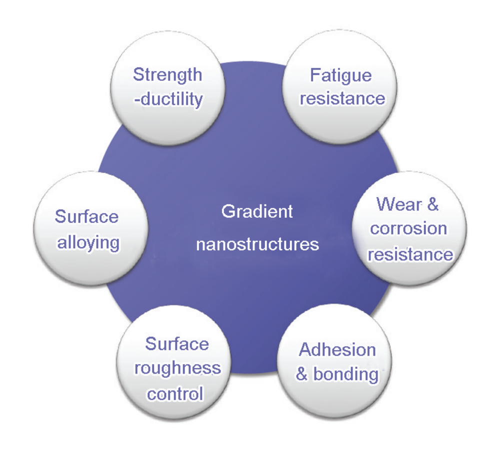


图 11 梯度纳米结构表现的一些特性总结[4]

Fig.11 Summary of properties and performance of GNS[4]

梯度纳米结构的优异性能可通过对材料或零部件的局部处理实现有选择性性能提高, 从而提升整体材料或零部件的性能和寿命. 例如, 焊接接头处经常是部件断裂失效的“短板”, 对它进行梯度纳米化处理, 可改善接头处焊接凝固组织结构及其均匀性, 提高其强度及变形能力. 轴类部件中轴径过渡段通常是疲劳断裂容易发生的部位, 在很大程度上制约着轴类部件的使用寿命. 对轴径过渡段进行表面梯度纳米化处理, 可提高过渡段的抗疲劳性能, 从而提升轴类部件的整体使用寿命.

今后这一研究方向的重要挑战之一是发展梯度纳米结构的制备加工技术, 以满足更广范围和更深层次的工业应用需求. 进一步扩大纳米结构梯度变化范围, 实现梯度纳米结构的精确调控是制备加工技术面临的主要难题. 高效、便捷、低成本的制备加工技术对推动梯度纳米结构材料的应用和发展至关重要, 与之相对应, 对梯度纳米结构-性能关系认识的深入也有利于制备加工技术的进一步发展.

在梯度纳米结构材料研究方面仍有许多亟待解决的基础科学问题, 包括梯度纳米结构与力学、物理及化学性能之间的内在关系, 梯度控制及其对各种性能的影响, 梯度纳米结构中各层次的塑性变形机制特征以及他们与所对应的均匀结构变形机制之间的差异, 梯度纳米结构中各层次之间变形机制的相互作用和传递机制, 梯度纳米结构的热、机械及化学稳定性及其控制规律等. 这些基础问题的解决依赖于深入系统的实验研究以及与理论和计算模拟研究的结合, 也为材料科学与相关学科(如力学、凝聚态物理及化学)的交叉融合提出了新的挑战.

参考文献

[1] Gleiter H. *Prog Mater Sci*, 1989; 33: 223

[2] Meyers M A, Mishra A, Benson D J. *Prog Mater Sci*, 2006; 51: 427

[3] Fang T H, Li W L, Tao N R, Lu K. *Science*, 2011; 331: 1587

[4] Lu K. In: Faester S, Hansen N, Juul Jensen D, Ralph B, Sun J eds., *Proc 35th Riso International Symposium on Materials Science: New Frontiers of Nanometals*, Department of Wind Energy, Riso Campus, Technical University of Denmark, 2014: 89

[5] Huang H W, Wang Z B, Lu K. *Acta Mater*, 2015, in revision

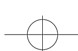
[6] Wang H T, Tao N R, Lu K. *Scr Mater*, 2013; 68: 22

[7] Liu X C, Zhang H W, Lu K. *Science*, 2013; 342: 337

[8] Han Z, Zhang Y S, Lu K. *J Mater Sci Technol*, 2008; 24: 483

[9] Zhang Y S, Han Z, Wang K, Lu K. *Wear*, 2006; 260: 942

[10] Wang Z B, Tao N R, Li S, Wang W, Liu G, Lu J, Lu K. *Mater Sci*



Eng, 2003; A352: 144
[11] Li G B, Chen J, Guan D L. *Tribology Int*, 2010; 43: 2216
[12] Ba D M, Ma S N, Meng F J, Li C Q. *Surf Coat Technol*, 2007; 202: 254
[13] Arun P N, Gnanamoorthy R, Kamaraj M. *Mater Sci Eng*, 2010; B168: 176
[14] Yan W L, Fang L, Zheng Z G, Sun K, Xu Y H. *Tribology Int*, 2009; 42: 634
[15] Zhang Y S, Han Z. *Tribology Lett*, 2007; 27: 53
[16] Sun Y. *Tribology Int*, 2013; 57: 67
[17] Kumar S A, Raman S G S, Narayanan T S, Gnanamoorthy R. *Surf Coat Technol*, 2012; 206: 4425
[18] Zhou L, Liu G, Han Z, Lu K. *Scr Mater*, 2008; 58: 445
[19] Fang T H, Tao N R, Lu K. *Scr Mater*, 2014; 77: 17
[20] Yong X P. *Master Thesis*, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang, 2001
(雍兴平. 中国科学院金属研究所硕士学位论文, 沈阳, 2001)
[21] Roland T, Retraint D, Lu K, Lu J. *Mater Sci Eng*, 2007; A445-446: 281
[22] Wu X L, Jiang P, Chen L, Yuan F P, Zhu Y T. *Proc Natl Acad Sci United State Am*, 2014; 111: 7197
[23] Wei Y J, Li Y Q, Zhu L C, Liu Y, Lei X Q, Wang G, Wu Y X, Mi Z L, Liu J B, Wang H T, Gao H J. *Nat Commun*, 2014; 5: 3580-1
[24] Lu K. *Science*, 2014; 345: 1455
[25] Roland T, Retraint D, Lu K, Lu J. *Scr Mater*, 2006; 54: 1949
[26] Huang H W, Wang Z B, Yong X P, Lu K. *Mater Sci Technol*, 2013; 29: 1200
[27] Wang Z B, Tao N R, Tong W P, Lu J, Lu K. *Acta Mater*, 2003; 51: 4319
[28] Wang Z B, Lu K, Wilde G, Divinski S V. *Acta Mater*, 2010; 58: 2376
[29] Wang H L, Wang Z B, Lu K. *Acta Mater*, 2012; 60: 1762
[30] Tong W P, Tao N R, Wang Z B, Lu J, Lu K. *Science*, 2003; 299: 686
[31] Wang Z B, Lu J, Lu K. *Acta Mater*, 2005; 53: 2081
[32] Lu S D, Wang Z B, Lu K. *Mater Sci Eng*, 2010; A527: 995
[33] Zhang H W, Wang L, Hei Z K, Liu G, Lu J, Lu K. *Z Metall*, 2003; 94: 1143
[34] Tong W P, Han Z, Wang L M, Lu J, Lu K. *Surf Coat Technol*, 2008; 202: 4957
[35] Si X, Lu B N, Wang Z B. *J Mater Sci Technol*, 2009; 25: 433
[36] Guo S, Wang Z B, Wang L M, Lu K. *Surf Coat Technol*, 2014; 258: 329
[37] Sun H Q, Shi Y N, Zhang M X, Lu K. *Surf Coat Technol*, 2008; 202: 3947
[38] Chui P F, Sun K N, Sun C, Yang X Q, Shan T. *Appl Surf Sci*, 2011; 257: 6787
[39] Raja K S, Namjoshi S A, Misra M. *Mater Lett*, 2005; 59: 570
[40] Jelliti S, Richard C, Retraint D, Roland T, Chemkhi M, Demangel C. *Surf Coat Technol*, 2013; 224: 82
[41] Fu T, Zhou Z F, Zhou Y M, Zhu X D, Zeng Q F, Wang C P, Li K Y, Lu J. *Surf Coat Technol*, 2012; 207: 555
[42] Fu T, Wang C P, Hou B, Zhu X D, Ma S G. *China Surf Eng*, 2010; 23(5): 64
(付 涛, 王长鹏, 侯 斌, 朱晓东, 马胜哥. 中国表面工程, 2010; 23(5): 64)
[43] Lu K, Lu J. *J Mater Sci Technol*, 1999; 15: 193
[44] Lu K, Lu J. *Mater Sci Eng*, 2004; A375-377: 38
[45] Li W L, Tao N R, Lu K. *Scr Mater*, 2008; 59: 546
[46] Li Y. To be published

(责任编辑:肖素红)

